

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

AH

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-321227

(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 09-133895

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.1997

(72)Inventor : TSUBATA TOSHIO
AMANO HATSU

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the discharge characteristic of a battery, and sharply reduce the irreversible capacity reduction of the battery in the storage at high temperature by setting the specific surface area of a positive electrode active material, the average particle size of a primary particle, the average particle size of a secondary particle, and the porosity of an electrode to specified ranges, respectively.

SOLUTION: Li used for a positive electrode active material of battery Li (LixMn2-x)O4 ($0 < x \leq 0.18$) has a BET specific surface value by nitrogen adsorption of 1.5 m²/g or less, preferably, 1.1-1.5 m²/g. The size of a primary particle is thus set to 0.5-5 μ m. The average particle size of a secondary particle is set to 5-30 μ m, preferably, 5-25 μ m. Further, the porosity of an applied positive electrode is set to 15-40%. To make the specific surface area of the positive electrode active material to 1.5 m²/g or less, a first thermal treatment of 800-900°C is required, and it is important to further perform a second thermal treatment at about 500-700°C. When the second thermal treatment is not performed, a phase other than an intended matter such as Li₂MnO₃, Mn₃O₄ or the like is apt to be left.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-321227

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	4/58
	4/102		4/02
	10/40		10/40
			C
			Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 (1) L (全 6 頁)			
(31) 出願番号	特願平9 133905	(71) 出願人	000000022 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成9年(1997)5月23日	(72) 発明者	津端 敏男 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	天野 羽雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 放電特性が良好であり、かつ高温下での保存特性にも優れた、スビネルホリウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 B E T比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、一次粒子径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、二次粒子径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた正極の空隙率が $15 \sim 40\%$ とすることで、放電特性と高温保存特性のバランスが取れた非水電解質二次電池を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な活物質を担持してなる負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解質と、次の一般式で表されるスピネル系リチウムマンガン複合酸化物からなる活物質を担持してなる正極とを具備した非水電解質二次電池であって、該正極活物質のBET比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ一次粒子の平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であり、かつ二次粒子の平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であり、該正極の空隙率が $15\%\sim 40\%$ であることを特徴とする非水電解質二次電池。

$\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn}, \dots)\text{O}$ 、(ただし、 $0 < x \leq 0.18$)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極活物質にスピネル系リチウムマンガン複合酸化物を用いた非水電解質二次電池の放電特性と高温保存特性の改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、エレクトロニクス分野の技術進歩により電子機器、特にコードレス機器の高性能化、小型軽量化が進んでおり、特にカメラ一体型VTR、ノート型パソコン、携帯電話などの普及はめざましい。これに伴い、これらの機器に搭載される二次電池は、さらなる高性能機器を実現するための動力源であり、機器自体の性能を左右する製品の心臓にあるため、高容量化、軽量化などの要求が強い。その中でも非水電解質二次電池、特に負極としてリチウムイオンを吸蔵放出できる活物質を用いた非水電解質二次電池、いわゆるリチウムイオン二次電池は、高電圧であることからエネルギー密度が高く、最も期待されている二次電池である。

【0003】 リチウムイオン二次電池の正極活物質の中で、全周リチウムの酸化還元電位に対して4V級の電位でリチウムを吸蔵放出することが可能な物としてリチウムとコバルトとの複合酸化物、リチウムとニッケルとの複合酸化物、リチウムとマンガンとの複合酸化物等が知られており、特にリチウムとコバルトとの複合酸化物は電池としてすでに各社から上市されている。

【0004】 しかしコバルトは高価な元素である上、将来供給不足になる不安がある。これに対し、マンガンは供給不足の不安もなく低価格であるため、更なる非水電解質二次電池の需要に対して安価で高性能な非水電解質二次電池を幅広く提供することが可能になる。このため、多くの研究がリチウムとマンガンの複合酸化物に対して行われてきているがいまだ実用化の域に達していない。

【0005】 リチウムマンガン複合酸化物はスピネル構造を取り、充放電によって結晶格子が膨張収縮して結晶構造の崩壊が起こりやすく、このため充放電を繰り返す

とサイクル安定性が低下し、容量低下がなるとされている。これに対し、特開平7-97218号公報や特開平7-245106号公報では、従来の製造方法では活物質の表面積が比較的小さくなり結晶性が高くなるため、充放電時のリチウムイオン挿入・離脱に伴い結晶が破壊されやすくなっていると考え、BET比表面積を $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上にすることで問題解決をにらんでいる。しかし、リチウムマンガン複合酸化物は電解液と接触するとマンガンが溶出しやすいという問題があり、比表面積が大きくなると活物質と電解液との接触部分が大きくなるため、マンガンが溶出しやすく、特に 80°C 以上の高温下に放置された場合には著しい容量低下が生じて、適足のいく非水電解質二次電池が得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、安全性が高く、安価なリチウムマンガン複合酸化物を担持した正極を用いて、放電特性が良好で、高エネルギー密度であり、さらには高温下に放置された後も電池性能が良好な非水電解質二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な活物質を担持してなる負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解質と、次の一般式で表されるスピネル系リチウムマンガン複合酸化物からなる活物質を担持してなる正極とを具備した非水電解質二次電池であって、該正極活物質のBET比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ一次粒子の平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であり、かつ二次粒子の平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であり、該正極の空隙率が $15\%\sim 40\%$ であることを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0008】 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn}, \dots)\text{O}$ 、(ただし、 $0 < x \leq 0.18$)

本発明の正極活物質として用いられるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、充放電時に膨張収縮するだけでなく、充電および放電によってリチウムが吸蔵放出されることによりマンガンの価数の変化が起こり、その際に不安定であるといわれている3価のマンガンを含有する。このような不安定なマンガンは電解液中にとけだしやすと考えられる。マンガンの溶出が起こると正極活物質自体が劣化する上、負極や電解液にも影響を及ぼすため、本発明の正極活物質はマンガンの一部をリチウムに置き換えることで3価のマンガン含有量を低減し、マンガンの溶出を最小限に抑えている。したがって、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn}, \dots)\text{O}$ 、(ただし、 $0 < x \leq 0.18$)の範囲が好ましく、より好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.15$ である。 x が 0.18 を超えると容量が著しく低下するため好ましくない。また、 $x=0$ ではサイクル性能に支障があり、サイクル性能を良好にするためには x が 0.05 以上が好ましい。本発明者らはこのような一般式Li

($\text{Li}, \text{Mn}, \dots$) O_2 で表されるリチウムマンガ複合酸化物に関する研究を進めた結果、特定の一次粒子および二次粒子の粒径、かつ、それを電極とした時の空隙率を制御することによって、非水電解質二次電池の高温保存特性と放電特性がどちらも良好になることを見出し、本発明に至ったものである。

【0009】本発明の電池の正極活物質に用いる Li ($\text{Li}, \text{Mn}, \dots$) O_2 は、窒素吸着法によるBET比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である。一般的に、平均粒径が大きくなれば比表面積は小さくなるが、一次粒子が凝集して二次粒子を形成しているリチウムマンガ複合酸化物の場合には、比表面積に支配的な影響を及ぼす一次粒子の形状が熱処理される温度によって異なり、熱処理温度が $400 \sim 650^\circ\text{C}$ 程度では、一次粒子の粒径が小さく、全体の比表面積を小さくすることは困難である。従来、リチウムマンガ複合酸化物のマンガンの一部をリチウムで置換する場合に、 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ 程度の高温で熱処理を行うと置換が十分行われないため、 $400 \sim 650^\circ\text{C}$ 程度の温度で熱処理を行う必要があった。従って、マンガンの一部を十分リチウムで置換して、かつ比表面積を $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下にすることは困難であった。本発明者は特定の条件で熱処理をおこなった場合には、マンガンの一部を十分リチウムで置換し、かつ、比表面積を $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることが可能であることを見出した。比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、すなわち、一次粒子が小さい場合には、電極とした時にリチウムマンガ複合酸化物と電解液との接触面積が大きくなることで放電特性は向上するが、高温保存後の電池特性は大きく低下する。また、比表面積を $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とするためには一次粒径を大きくする必要があり、そのため電解液との接触面積が少なくなり、放電特性が低下する。従って、比表面積を所望の範囲にするためには、一次粒子の大きさは $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0010】また二次粒子の平均粒径は出発原料の粒径に大きく依存する。本発明の電池に用いられる正極活物質の二次粒子の平均粒径は、 $5 \mu\text{m} \sim 90 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 未満の場合、放電特性は向上するが、高温保存後の電池特性が低下するため好ましくない。また $30 \mu\text{m}$ より大きいと放電特性が悪くなる。さらには、電極を形成するため様々な方法での塗工が行われているが、平均粒子が大きいと塗工に用いるペースト状態でリチウムマンガ複合酸化物が沈降するなどペースト自体の均一性が得られなかったり、塗工された膜の表面にかすれが生じるなどして、均一な塗膜が得られないため好ましくない。さらに本発明の電池の正極は、空隙率が $15\% \sim 40\%$ の塗膜でなくてはならない。ここでいう空隙率とは、実質的に電解液が充填されて

る空隙が全体の体積に占める割合のことであり、活物質、導電剤、結着剤などの構成物以外の体積率をさす。空隙率が 15% 未満の場合には高温保存特性は良好になるが、電解液との接触面積が少なくなりすぎるために放電特性が低下する。また空隙率が 40% を超える場合、電極の電子伝導性が損なわれやすく、放電特性が改善されないばかりでなく、高温下で保存された後の電池特性が著しく低下する。以上説明してきたように、一次粒径に起因するBET比表面積と、その凝集体である二次粒径と、塗膜の空隙率の選択には、放電特性を良好にしなから高温保存特性をも良好にする最適なバランスが存在し、本発明の範囲の組み合わせであればバランスは良好になる。

【0011】本発明に用いられるリチウムマンガ複合酸化物のマンガンの原料は、例としてEMD(Electrolytic Manganese Dioxide)、CMD(Chemical Manganese Dioxide)、 $\gamma\text{-MnOOH}$ 、 MnCO_3 を挙げることができる。リチウム原料としては、例として Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiNO_3 、 CH_3COOLi などを挙げることができるが Li_2CO_3 が好ましい。本発明に用いられるリチウムマンガ複合酸化物は、たとえば、次のようにして得る。平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ になるように粉碎したEMDと Li_2CO_3 の混合物を Li/Mn 比が 0.5 になるように混合した後、大気中 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ で10時間以上の熱処理を行う。室温付近まで冷却した後、これに Li_2CO_3 を所望の Li/Mn 比になるように添加、混合して $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $500 \sim 650^\circ\text{C}$ で10時間以上の熱処理をおこなうことで得ることができる。また、別の例を挙げれば、予め所望の Li/Mn 比で原料を混合した後に、大気中 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ で10時間以上の熱処理を行った後、再度 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $500 \sim 700^\circ\text{C}$ で10時間以上の熱処理をしてもよい。

【0012】比表面積を $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下にするために、第1の $800 \sim 900^\circ\text{C}$ の熱処理が必要である。さらに、第2の熱処理を行うことが重要であり、第2の熱処理を行わないと Li_2MnO_4 、 Mn_2O_3 などの目的以外の相が残存しやすく好ましくない。従って、第2の熱処理は Li_2MnO_4 や Mn_2O_3 の分解温度以上であるが、マンガンをリチウムで十分置換できるように $500 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲であることが程度が好ましい。

【0013】本発明における組成、比表面積および空隙率、平均粒径の測定について説明する。組成は、まずX線回折測定により単一相であることを確認したのちに、試料を熱した塩酸によって溶解した。この溶液から高周波プラズマ発光分析装置(ICP)である、(株)島津製作所製のICPS-1000111を用いて、全Mn量および全Li量を求めた。次に、JISK1407(1984)に記載の方法により MnO_2 量を求め、 Li

これらの結果から計算によって組成を決定した。BET法による比表面積の測定は、(株)島津製作所製のジュミニ2360を用いて窒素ガスを用いた一点法で行った。また、空隙率の測定には(株)島津製作所製のポアサイザー9320を用いた。二次粒子の平均粒径は日本電子(株)製のHFI-10システムに分散システムのRODOSを併用したものを用いて測定した。一次粒径の大きさは、日立製作所(株)製のS-800型の走査型電子顕微鏡によって、代表的な視野に得られる一次粒子10個の大きさの平均とした。次に非水電解質、一次電池の作成方法について説明する。得られたリチウムマンガン複合酸化物は、電子伝導性のある粉末と混合して結着剤でアルミニウム人の集電材に固定する。導電剤と結着剤の添加量は正極の空隙率に影響を及ぼすので、必要最低限の量を添加することが好ましい。導電剤の例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、クッチェンブラック、アセチレンブラックを挙げることができるが、黒鉛もしくは黒鉛とアセチレンブラックの併用が好ましい。その添加量としては電子伝導性を保つために、1~20重量%が好ましく、更に好ましくは5~15重量%である。1重量%未満であると導電性が均一にならず、20重量%を越えたと必要な空隙を確保した場合に単位体積あたりの容量が低下するために好ましくない。また、結着剤には、通常、ポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム等が単独もしくは混合されて用いられるが特に限定されない。これらの添加量としては1~10重量%が好ましく、更に好ましくは2~5重量%である。1重量%未満では結着力が弱く、10重量%を越えた場合ではLiイオンの移動を阻害するとともに、必要な空隙を確保し難くなるために好ましくない。得られた正極は、室温もしくは必要に応じて150℃程度の温度まで加熱されたロールプレス機などで加圧成形して、所望の空隙率をもった電極を得る。

【0014】本発明に用いられる負極活物質材料としては、リチウムをイオン状態で吸蔵放出できれば特に限定されないが、例としてコークス、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素などの炭素材料、 Si 、 SnO_2 等の金属酸化物、 LiCoN_2 等の金属窒化物を挙げることができるが、放電時の平均電圧を高くするために好ましくは炭素材料、さらに好ましくは黒鉛材料である。

【0015】負極活物質を電極化する際には、必要に応じて導電剤を添加し、結着剤で集電材に固定することができる。導電剤の例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、クッチェンブラック、アセチレンブラックを挙げることができる。その添加量としては特に限定されないが、10重量%以下が好ましく、更に好ましくは5重量%以下である。10重量%を越えたと導電剤の充放電容量や電流効率の影響が大きくなり好ましくな

い。また、結着剤には、通常、ポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム等が単独もしくは混合されて用いられるが、特に限定されない。これらの添加量としては1~20重量%が好ましく、更に好ましくは1~10重量%である。1重量%未満では結着力が弱く、20重量%を越えた場合ではLiイオンの移動を阻害し、電池としての性能が低下する。

【0016】また本発明で用いる非水電解質には、リチウム塩を電解質として非水溶媒に溶解したものが使用される。電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられるが、特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。非水溶媒としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類等が挙げられるが、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどのカーボネート類が好ましい。溶媒にはこれらを単独もしくは2種類以上の混合溶剤を使用でき、これらの溶媒に溶解される電解質濃度は0.5~2.0mol/lリットルの範囲が好ましい。この範囲をはずれる場合には、電解液のイオン伝導性が低下し、電池の性能が低下する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0018】

【実施例1】出発原料として平均粒径20 μm のEMDと、 Li_2CO_3 とを $\text{Li}/\text{Mn}=0.50$ の組成比で混合し、空气中850℃で20時間熱処理したのちに室温付近まで冷却した。次いで、得られたものと Li_2CO_3 とを、 $\text{Li}/\text{Mn}=0.64$ の組成比になるように混合し、再度、空气中850℃で12時間熱処理することによってリチウムマンガン複合酸化物を得た。化学分析を行なった結果、得られたリチウムマンガン複合酸化物は $\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}]\text{O}_2$ と推定され、BET比表面積は0.69 m^2/g であり、二次粒子の平均粒径は21 μm であった。また一次粒子の平均粒径は1.3 μm であった。

【0019】本発明における具体的な電池作成について説明する。上記リチウムマンガン複合酸化物100に対して導電剤としてアセチレンブラック3重量部と結状天然黒鉛3重量部を混合した後に、総重量に対して3重量部の割合でポリフッ化ビニリデンを混合し、Nメチルピロリドン(NMP)添加して湿式混合を行ないペーストとした。次いでこのペーストを正極集電体となる厚さ20 μm のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後に150℃で加熱したロールプレス機によって加圧成形することで帯状の正極を作成した。この時の電

極の空隙率は21%であった。

【0020】次に3000℃で黒鉛化したメソカーボンファイバー95重量%と炭状天然鉛5重量%の混合物に対して、カルボキシメチルセルロース1重量部とステレンブタジエンゴム2重量部、溶剤として精製水を添加して湿式混合を行ないペーストとした。このペーストを負極集電体となる厚さ12μmの銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後にローラ・プレス機によって加圧成形することで帯状の自極を作成した。さらに、上記正極と上記自極の間にセパレーターとして25μm厚みのポリエチレン微多孔膜を挟んでロール状に巻くことで捲廻体とした。

【0021】ニッケルメッキを施した鉄製の円筒形の底部に絶縁性のフィルムを挿入し、前記捲廻体を挿入した。次いで捲廻体より取り出した負極タブを底部に溶接し、正極タブをガasket、防爆ディスク、PTC素子からなる閉塞蓋体に溶接した。電池缶の中にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に1モル/リットルの濃度でLiPF₆を溶解した電解液を注液して、捲廻体上部に絶縁性のフィルムを挿入した後、前記閉塞蓋体を入れ、電池缶の端部をかしめることで外形17mm高さ500mmの円筒型非水電解質二次電池を作成した。

【0022】

【実施例2】出発原料として平均粒径5μmのEMDとLi₂CO₃とをLi/Mn=0.50の組成比で混合し、空气中900℃で20時間熱処理し、次いで800℃で20時間熱処理することによってリチウムマンガン複合酸化物を得た。化学分析を行なった結果、得られたリチウムマンガン複合酸化物はLi₁[Li_{0.5}Mn_{0.5}]O₂と推定され、BET比表面積は0.31m²/gであった。また、合成後の二次粒子の平均粒径は6.8μmであった。一次粒子の平均粒径は、2.7μmであった。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて実施例1と同様の方法で非水電解質二次電池を作成した。この時の電極の空隙率は82%であった。

【0023】

【比較例1】実施例1で得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて、空隙率が1%の電極を作成した以外は、実施例1と同様の方法で非水電解質二次電池を作成した。

【0024】

【比較例2】実施例2で得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて、空隙率が44%の電極を作成したこと以外は、実施例2と同様の方法で非水電解質二次電池を作成した。

【0025】

【比較例3】出発原料として平均粒径0.5μmのMnCO₃とLiOHを用いて、Li/Mn=0.52の組成比でボールミルにて24時間混合した。次いで空气中

800℃で12時間熱処理することによってリチウムマンガン複合酸化物を得た。化学分析の結果、得られたリチウムマンガン複合酸化物はLi₁[Li_{0.5}Mn_{0.5}]O₂と推定され、BET比表面積は2.6m²/gであり、二次粒子の平均粒径は0.82μmであった。また、一次粒子の平均粒径は0.2μmであった。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて空隙率85%の電極を作成し、実施例1と同様の方法で非水電解質二次電池を作成した。

【0026】

【比較例4】出発原料として平均粒径5μmのEMDとLi₂CO₃とをLi/Mn=0.56の組成比で混合し、空气中800℃で20時間熱処理することによってリチウムマンガン複合酸化物を得た。化学分析を行なった結果、得られたリチウムマンガン複合酸化物はLi₁[Li_{0.5}Mn_{0.5}]O₂と推定され、BET比表面積は1.8m²/gであった。また、合成後の二次粒子の平均粒径は5.3μmであった。一次粒子の形状は定常型電子顕微鏡観察によってもはっきりしなかったために粒子径は測定できなかったが、おおよそ0.1μmであった。得られたリチウムマンガン複合酸化物を用いて実施例1と同様の方法で非水電解質二次電池を作成した。この時の電極の空隙率は26%であった。

【0027】(試験結果)上記実施例1、2及び比較例1、2、3で作成した電池はいずれも電池内部の安定化を目的に24時間のエージング期間を経過した後、充電電圧を4.2Vに設定して5時間で充電を行なった。次いで350mA(おおよそ0.5C相当)の定電流で2.7Vまで放電を行ない、更なる安定化のために、4.2V設定で3時間で充電、2.7Vまで0.5C相当の電流値で放電を行う充放電サイクルを5サイクル行なった後に試験電池とした。

【0028】放電特性は、充電電圧を4.2Vに設定して3時間で充電して、放電電流量を0.5C、1C、2C、3Cに相当する電流値で放電することで測定した。各電池の放電特性は0.5Cに相当する電流値での放電電流量を100%として、相対値として算出した。次いで、4.2V設定で3時間で充電、2.7Vまで0.5C相当の電流値で放電を行う充放電サイクルを2サイクル行なった。このときの最終放電電流量を、各試験電池の基準放電容量(X)とした。さらに各電池を85℃に設定された恒温槽に置いて24時間後に取り出した。取り出した電池は室温付近まで自然冷却された後に、2.7Vまで放電し、次いで4.2V充電、2.7V放電を行なった。後者の放電量を試験電池の回復放電容量(Y)とした。これらに基づいて、各電池の保存後の容量回復率を次式に従って算出した。

【0029】(Y/X)*100

【0030】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
BET 比表面積 (m^2/g)	0.69	0.31	0.69	0.31	2.6	1.8
二次粒径(μm)	21	6.8	21	6.8	0.82	5.3
一次粒径(μm)	1.9	2.7	1.3	2.7	0.2	0.1
空隙率 (%)	21	32	11	44	35	26
放電特 性	0.5C	100%	100%	100%	100%	100%
	1.0C	99%	66%	99%	98%	99%
	2.0C	79%	23%	80%	81%	78%
保存特 性	3.0C	52%	14%	42%	46%	43%
	容量回 復率	83%	74%	54%	0%	37%

(6)

特開平 10-321227

10

【0031】表 1 に示すように、比表面積を $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、二次粒子の平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらにはリチウムマンガン複合酸化物を使用した正極の空隙率を $20 \sim 35\%$ にすれば、電池の放電特性が良好であり、かつ、高温下での保存特性も良好な非水電解質二次電池を得ることができる。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、比表面積を $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、一次粒子の平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、二次粒子の平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらには電極の空隙率を $15 \sim 40\%$ の範囲とした、スピネル系のリチウムマンガン複合酸化物を活性物質として担持した正極を用いた非水電解質二次電池とすることにより、電池の放電特性も良好であり、かつ、 80°C 程度の高温で保存されても電池の不可逆な容量低下が激減するため、高性能な非水電解質二次電池が安価で供給できるようになりその工業的価値は非常に大きい。

20

30